

計算化学によるLiイオン電池材料モデル化に関する研究

著者	小川 止
号	54
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4291号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61829

氏 名	お がわ とまる		
授 与 学 位	博士 (工学)		
学位授与年月日	平成22年 3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻		
学 位 論 文 題 目	計算化学による Li イオン電池材料のモデル化に関する研究		
指 導 教 員	東北大学教授 宮本 明		
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 宮本 明	東北大学教授 板谷 謹悟	
	東北大学教授 浅井 圭介	東北大学教授 久保 百司	

論文内容要旨

第1章 緒言

環境やエネルギーについての言及がなされ始めてから久しいが、特にエネルギー問題は、2008年に起きた石油元売り価格の高騰などによりいっそうクローズアップされてきている。また地球温暖化の防止のための CO₂ 発生抑制にも石油需要の大幅削減が重要であるが、自動車の液体燃料 (ほとんど石油) への依存度が高いため、自動車の新技術、特に電気自動車、ハイブリッド車などいわゆる「電動車」へのシフトが必須と考えられている。車両搭載用電池としてはリチウムイオン二次電池 (以下 Li イオン電池と略記) が放電電圧の高さ、エネルギー密度の大きさの観点から自動車での使用に適しているが、さらなる Li イオン電池の高出力化が必要とされている。高出力を阻害する要因としては、電解質中における Li イオンの拡散抵抗と、活物質/電解質界面における反応抵抗が考えられる (図 1)。このうち拡散抵抗については、マクロシミュレーションにより低減方法が検討されている。一方、反応抵抗の低減には、電池の構成材料から性能を改善する取り組みが重要である。特に電池の高出力化を考えた場合、放電の主要素となる電解質中から正極活物質への Li 移動の挙動が大きく性能を左右すると考えられる。その解析には計算化学に基づくミクロシミュレーションが有効であるが、現実の系では結晶構造が複雑であり、界面における各種の相互作用があるなど、大規模なシミュレーションが必要である。そこで本研究では、活物質結晶の大規模計算のためのモデル化、および活物質/電解質界面への大規模計算手法の適用を行った。

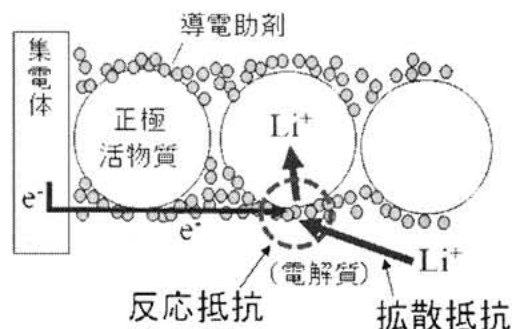


図1 活物質/電解質界面の構成と抵抗成分

第2章 計算方法

本研究では、計算化学的手法として密度汎関数理論 (DFT) に基づく量子化学計算および超高速化量子分子動力学法 (UA-QCMD) を用いた。UA-QCMD はタイト・バインディング量子化学計算 (TB-QC) と分子動力学法計算 (MD) を組み合わせた手法である。またこれらに用いる結晶性材料のモデル化においては、結晶構造を同定する手法として X 線や中性子による構造解析シミュレーションを行った。

第3章 実験融合計算化学手法の開発と Li イオン電池材料への適用

代表的な Li イオン電池の正極活物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物、例えば LiCoO₂ があるが、この結晶は多結晶体である。そこで結晶子の大きさを考慮できる手法を適用して、X 線回折結果から LiCoO₂ の結晶

子サイズを検討し、実際と良好な一致を得た。また正極活物質は、その性能を向上させるため元素を置換した組成が検討されている。結晶組成はX線回折や中性子散乱により同定されるが、周期構造を利用して複雑な組成をモデル化する手法を開発し、 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ に適用して測定結果^[1]との比較を行い、大規模周期性を変えることでX線回折結果と相関がとれることを示した(図2)。さらに中性子散乱シミュレータを LiCoO_2 へ適用し、測定結果との比較を行った。

第4章 量子化学計算による電極/電解質界面でのLiイオン挙動の解析

電極/電解質界面の反応性を評価する手法としての妥当性を検討する目的で、電極/電解質界面でのLiイオン挙動の量子化学計算による解析を行った。電極表面を LiNiO_2 の(100)面とし、Liイオン単独およびLiイオンとエチレンカーボネート(EC)3分子の溶媒和について、Liイオンが電極のLiサイトへ移動する過程の状態を計算した結果、Liイオン単独の計算では活性化エネルギーが実験結果^[2](57kJ/mol)の約半分になるが、脱溶媒和過程を組み入れることで活性化エネルギーが増大し実験結果とほぼ一致すること、すなわち溶媒の効果は重要であることがわかった(図3)。また電極表面と溶媒和との相互作用も活性化エネルギーに影響を及ぼすことが示唆された。この結果により、量子化学計算による界面反応モデルを用いて活性化エネルギーを算出することにより、電極材料と溶媒の組み合わせによる反応性の比較評価を行う可能性が示された。

第5章 超高速化量子分子動力学法によるLiイオン電池材料のパラメータ決定

Liイオン電池の電極/電解質界面にUA-QCMDを適用するため、電極(LiCoO_2)溶媒(EC)、および溶媒和($\text{Li}^+(\text{EC})_n$, $n=1\sim6$)についてUA-QCMDで使用するパラメータを求め、その妥当性を検討した。その結

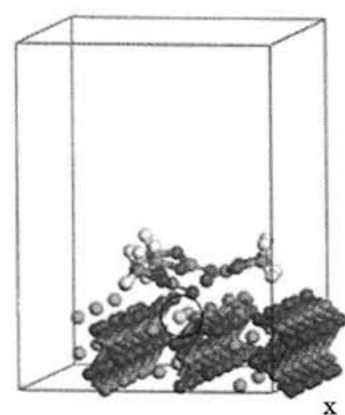


図3 溶媒和と活物質表面のモデル(左)とLi進入時の系のエネルギー変化の計算結果(右): dは進入Li(左の丸印)と結晶中Liサイトとの距離のz成分

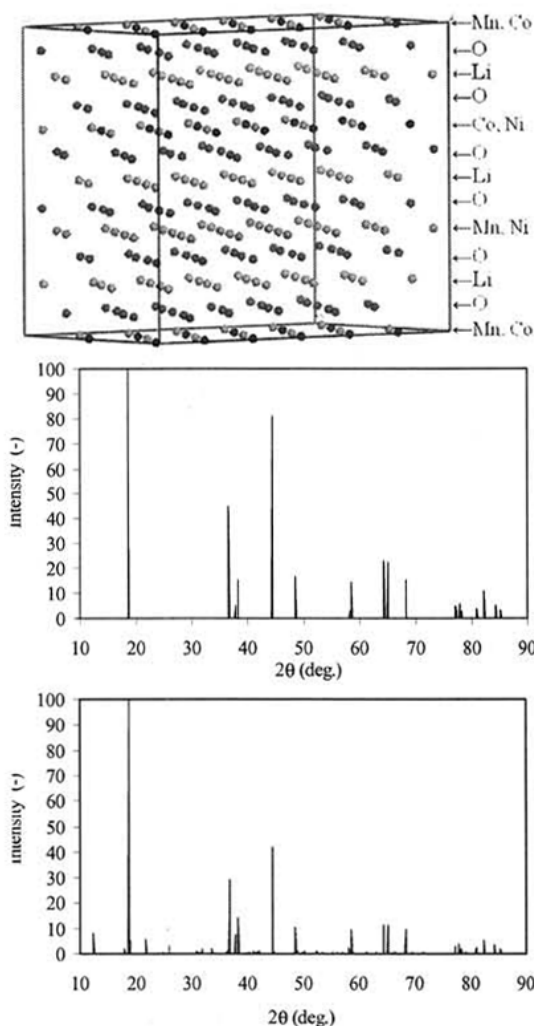
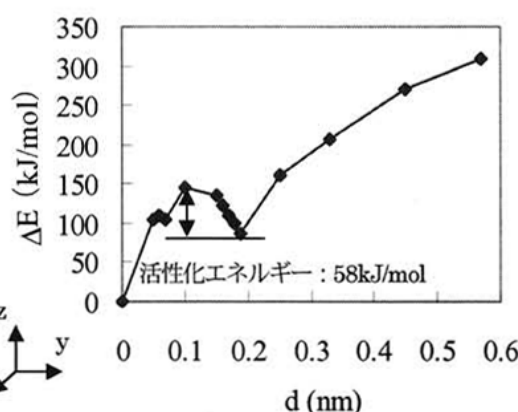


図2 $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ の結晶モデル(上)とこれを用いた(中)、および別のモデルによる(下)シミュレーション結果



果、DFTと電荷および原子軌道ごとの電子数を合わせるように求めたパラメータは、エネルギーや距離(分子構

造)の観点からも妥当であることが確認できた。

第6章 超高速化量子分子動力学法によるLiイオン移動モデルの提案^[3]

UA-QCMDの適用によって、Liイオン電池における電極/電解質界面のダイナミクスを図4(上)に示すようにモデル化し、脱溶媒和過程におけるLiイオンと周辺原子・分子との相互作用を解明した。Liイオン自由移動時には、Liイオンを中心とする溶媒和構造が溶媒分子が入れ替わることなく維持されているが、強制的に電極表面近傍にLiイオンを移動させることで、図4(下)に示すように溶媒和構造から順次溶媒が脱離し、かわりに電極中の酸素との相互作用が発生した。またLiイオンが電極表面に至った時点でも溶媒和が一部残っていることがわかった。このように電極界面での溶媒和状態および脱溶媒和過程をシミュレートするモデルを提案した。

第7章 総括

本研究では、新たな結晶や界面のモデル化により、計算化学的手法の活用がLiイオン電池における現象解明に有効であることを示した。電池のような電気化学デバイスの場合、材料の本質から理想的にはどこまで性能が得られる可能性があるのか予測し、目標を定めることで開発を加速することができる。特に、自動車のように性能を最大限に引き出す必要がある用途での活用が有用である。このような観点から、Liイオン電池材料への計算化学的アプローチは、今後いっそう重要性を増して行くものと考えられる。本研究ではその可能性を示した。

参考文献

- [1] P. S. Whitefield, *et. al.*: Solid State Ionics, **176** (2005) 463.
- [2] K. Nakamura, *et. al.*: Solid State Ionics **135** (2000) 143.
- [3] T. Ogawa, *et. al.*: Jpn. J. Appl. Phys., under contribution.

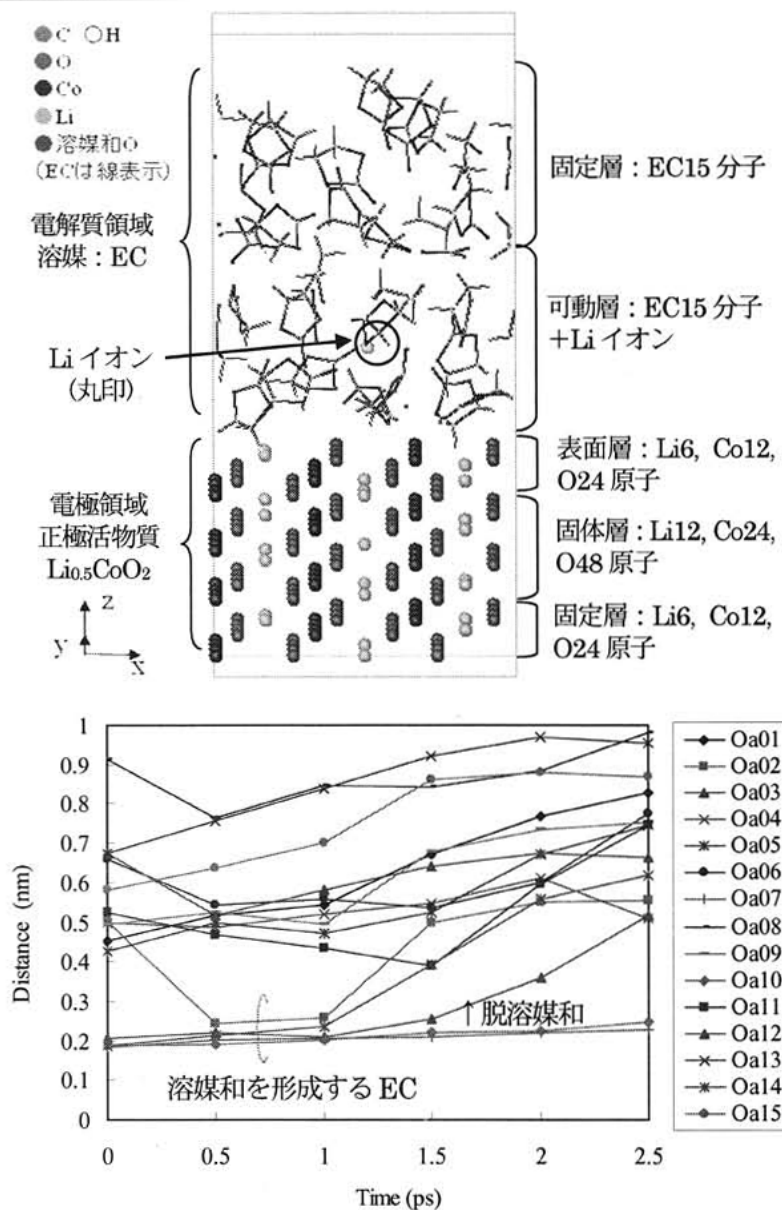


図4 UA-QCMDで用いたモデル(上)と、LiイオンとECのカルボニル酸素との距離の時間変化計算結果(下)
Oa01~15は可動層にあるECのカルボニル酸素の番号

論文審査結果の要旨

本研究は Li イオン電池の性能向上へ向けて、材料の分子レベルの挙動、特に界面の材料挙動へのアプローチとして、結晶モデル作成方法、電極/電解質界面の密度汎関数法および超高速化量子分子動力学法によるモデル化手法を与えることを目的としている。

本論文は「計算化学による Li イオン電池材料モデル化に関する研究」と題し、以下の 7 章から成り立つ。

第 1 章は、これからの自動車開発に際しての Li イオン電池の重要性、要求される性能や Li イオン電池関連の計算化学に基づく過去の研究例に関して述べており、本論文の目的を明確にしている。

第 2 章では、本論文で使用した計算化学方法について説明している。まず本論文における結晶のモデル化の基礎とした回折理論について説明している。また計算化学的手法として、密度汎関数法、および初めて Li イオン電池界面に適用した超高速化量子分子動力学法の理論について詳説している。

第 3 章では、X 線回折や中性子線散乱の測定結果に合わせるモデル化の手法を、Li イオン電池の正極活物質材料について適用した結果について述べ、特に多元系の大規模結晶構造の考慮によって計算精度が改善した結果を示している。

第 4 章では、密度汎関数理論に基づく量子化学計算を用い、Li イオン電池電極/電解質界面の Li イオン進入過程について、活性化エネルギーを予測した。その結果、溶媒和をモデル化し脱溶媒和過程を考慮することで精度よく活性化エネルギーを算出することが可能であることを示している。

第 5 章では、従来の手法と比べ大幅な高速計算が可能な超高速化量子分子動力学法を Li イオン電池電極/電解質界面に適用するためパラメータ決定を行っている。決定したパラメータを用いて溶媒和のエネルギー計算を行い、。

第 6 章では、前章で決定したパラメータなどを用い、Li イオン電池電極/電解質界面について超高速化量子分子動力学計算を行った。この計算によって貴金属微粒子の電子状態及びそこにおける担体の影響を初めて理論的に解明している。

第 7 章は、本論文の総括である。

以上、本論文は従来理論的な解明が不十分であった Li イオン電池の電極/電解質界面に対して、量子化学的手法を適用することで Li イオン進入の活性化エネルギーや Li イオン移動に伴う溶媒和や電極結晶の構造・エネルギー等の変化を明らかにしており、今後の電池設計における設計指針を与えることに成功している。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。